

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭62-78

⑤Int.Cl.  
C 07 D 307/60  
B 01 J 27/198  
27/228

識別記号  
6640-4C  
Z-7059-4G  
Z-7059-4G

④公開 昭和62年(1987)1月6日

審査請求 有 発明の数 2 (全9頁)

⑤発明の名称 無水マレイン酸の製造方法

⑥特願 昭61-40260

⑦出願 昭61(1986)2月27日

優先権主張 ⑧昭60(1985)3月26日 ⑨日本(JP) ⑩特願 昭60-59627

⑪発明者 高橋 洋次郎 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内⑪発明者 豊田 准一 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内⑪発明者 柳原 敏正 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内

⑫出願人 日本触媒化学工業株式会社 大阪市東区高麗橋5丁目1番地

⑬代理人 山口 剛男  
最終頁に続く

## 明細書

## 1. 発明の名称

無水マレイン酸の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ベンゼンを多管式熱交換器型反応器で空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、該反応器の触媒充填層が、ガス入口側から全触媒層高の30~70%の高さの部分の触媒が、

A: 五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) とその1モルに対して三酸化モリブデン ( $MoO_3$ ) 0.3~1.0モル、酸化ナトリウム ( $Na_2O$ ) 0.03~0.2モル、五酸化リン ( $P_2O_5$ ) 0.01~0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルとよりなる活性物質または

B: 五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) とその1モルに対して三酸化モリブデン ( $MoO_3$ ) 0.3~1.0モル、酸化ナトリウム ( $Na_2O$ ) 0.03

0.2モルおよび五酸化リン ( $P_2O_5$ ) 0~0.01モルとよりなる活性物質を、シリコンカーバイド ( $SiC$ ) 含有量50重量%以上および酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられたものからなり、続く残りの70~30%の高さ部分の触媒が、

C: 上記活性物質組成Aに対し  $P_2O_5$  を0.05を超える0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質 (C-1)、上記活性物質組成Aに対し  $P_2O_5$  を0.01~0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質 (C-2) および

D: 上記活性物質組成Bに対し  $P_2O_5$  を0.01を超える0.2以下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかをシリコンカーバイド ( $SiC$ ) 含有量50重量%以上および酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 含有量10重量

%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられてなるものであることを特徴とする無水マレイン酸の製造方法。

(2) 担体がシリコンカーバイド含有量80重量%以上および酸化アルミニウム含有量3重量%以下の多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 担体がシリコンカーバイド含有量98重量%以上の自焼結型多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) 担体の形状が球、リング、円柱、鞍型、円錐状または塊状であることを特徴とする特許請求の範囲(1)記載の方法。

(5) ベンゼンを多管式熱交換器型反応器で空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造する方法において、該反応器の触媒充填層が、ガス入口側から全触媒層の30~70%の高さの部分の触媒が、

A: 五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とその1モルに対して三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)0.3

0.05を超える0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質(C-1)、上記活性物質組成Aに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.01~0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質(C-2)および

D: 上記活性物質組成Bに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.01を超える0.2以下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかを、該活性物質に対して1~20重量%の量の、平均直径が5ミクロン以下であり、かつアスペクト比が10~500であるウイスカートとともに、シリコンカーバイド(SiC)含有量50重量%以上および酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられてなるものであることを特徴とする無水マレイン酸の製造方法。

(6) 担体がシリコンカーバイド含有量80重量%以上および酸化アルミニウム含有量3重量%

~1.0モル、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)0.03~0.2モル、五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)0.01~0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルとよりなる活性物質または

B: 五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)とその1モルに対して三酸化モリブデン(MoO<sub>3</sub>)0.3~1.0モル、酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)0.03~0.2モルおよび五酸化リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)0~0.01モルとよりなる活性物質を、該活性物質に対して1~20重量%の量の、平均直径が5ミクロン以下であり、かつアスペクト比が10~500であるウイスカートとともに、シリコンカーバイド(SiC)含有量50重量%以上および酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)含有量10重量%以下の多孔性不活性担体に担持せしめられたものからなり、続く残りの70~30%の高さ部分の触媒が、

C: 上記活性物質組成Aに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を

以下の多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

(7) 担体がシリコンカーバイド含有量98重量%以上の自焼結型多孔性不活性担体であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

(8) 担体の形状が球、リング、円柱、鞍型、円錐状または塊状であることを特徴とする特許請求の範囲(5)記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〈産業上の利用分野〉

本発明はベンゼンを固定床プロセスで空気または分子状酸素含有ガスにより接触気相酸化して無水マレイン酸を製造するに際して、より高められたベンゼン負荷条件下で安定に且つ高収率で無水マレイン酸の得られる方法およびそのための触媒を提供するものである。

#### 〈従来の技術〉

ベンゼンの接触気相酸化による無水マレイン酸の製造を工業的に有利に実施するために、触媒に対して高い選択性と長期耐久性とが最大要件とし

て課せられてきたが、最近ではプロセスの省エネルギー化と生産効率向上の要求からより大量のベンゼンをより少量の空気で酸化可能な性能を有すること、すなわち、供給ガス中のベンゼン濃度を高めて操業しても選択性および耐久性のすぐれていることが第3の要件として要求されるようになった。

このような第3の要件要求に対してこれまで提案されている触媒は必ずしも十分に応えられていない。例えば特公昭55-5379号および同56-1933号各公報では無水マレイン酸が95~100重量%の好収率で得られる旨の記載があるが、それらの実施例によればそのような高い収率は供給ガス中のベンゼンの濃度が40g-ベンゼン/NM<sup>3</sup>-空気(以下40g/NM<sup>3</sup>と略記)という比較的低い条件で達成されているにすぎず、本発明者らの追試結果においてもベンゼン濃度を50g/NM<sup>3</sup>程度に高めた酸化条件下では触媒層の熱点(hot spot)の温度は500℃を超える85~90重量%の収率で無水マレイン酸が

圧蒸気回収量を増加させること、

- 3) 生成ガス中の無水マレイン酸濃度を高めることにより無水マレイン酸捕集器でその液体捕集率を高め後部スクラッパーでのマレイン酸としての捕集量を減じマレイン酸から無水マレイン酸への無水化エネルギーを低減することおよびスクラッパー排水量を低減すること、
- 4) 生産効率を高め単位生産量あたりの酸化反応器および付帯設備の大きさを縮小すること等の省エネルギーおよび生産性の向上面でのメリットを生みだすような高いベンゼン負荷性の有する触媒を提供し、あわせてその使用方法を確立することである。

〈発明の構成および作用〉

本発明者らは五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、三酸化モリブデンM<sub>0</sub>O<sub>3</sub>および酸化ナトリウムNa<sub>2</sub>Oを主成分とする組成に特定の助触媒を添加せしめて得た活性物質をシリコンカーバイドSiCを主体とする多孔性無機不活性担体に担持せしめた触媒において、とくにその活性物質中に

持られたのに止まった。また50g/NM<sup>3</sup>以上の高いベンゼン濃度での反応では触媒層の熱点付近で制御不可能な異常過度酸化が生じ触媒が半融して失活した。一方、ベンゼンの負荷量の増加とともに長期連続使用において触媒活性物質の担体表面からのハク落が大きくなり、この点においてもこれ等の触媒を高濃度プロセスに採用することは不可能である。

〈発明が解決しようとする問題点〉

従って、本発明の目的はベンゼンの空気または分子状酸素含有ガスによる接触気相酸化で無水マレイン酸を製造する固定床プロセスにおいて、高いベンゼン/空気または分子状酸素含有ガス比で操業し、

- 1) 単位生産量あたりの空気または分子状酸素含有ガスの送風量を減じ送風に要するエネルギーを低減すること、
- 2) 単位生産量あたりの送風量を減じることにより酸化反応器からのガス持去り熱量を減じその反応器での回収熱量を増加せしめ利用度の高い高

適当量の無機ウイスカーを混在させることにより触媒活性物質の担体表面からの機械的および触媒層で熱負荷を受けてのハク落が著しく改善されることを見い出し、また、触媒層の供給ガス入口側部分にはカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の成分を助触媒として添加することにより活性を制御した触媒を、または五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加量を減少せしめることにより活性を制御した触媒(以下、前段触媒という)を充填し、触媒層のガス出口側部分には前段触媒にくらべてカリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の成分の添加量を減じたりまたは添加しないことにより活性を高めた触媒を、または前段触媒に較べて五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の添加量を増加せしめることにより活性を高くした触媒(以下、後段触媒という)を配置した積層触媒を使用することにより、ベンゼンの単位触媒量あたりへの負荷性の大巾な増加およ

び触媒の耐久性のすぐれて改善されることを見い出し本発明触媒を完成せしめた。

本発明触媒の活性物質は、基本的には五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を主成分とし、さらにこの1モルに対して、三酸化モリブデンMoO<sub>3</sub> 0.3~1.0モル、酸化ナトリウムNa<sub>2</sub>O 0.03~0.2モル、五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~0.4モルおよびカリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分を酸化物として0~0.5モルの範囲含有せしめてその組成をそれぞれ前段および後段触媒に応じて前述の如く、五酸化リン、カリウム、セシウム、タリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよび/またはルビジウムの組成割合を適宜変更せしめたものである。

担体としては、シリコンカーバイドSiC含有量が50重量%以上、好ましくは80重量%以上であり、かつ酸化アルミニウム含有量が10重量%以下、好ましくは3重量%以下であるものであ

めた担体表面に噴霧せしめ担持せしめる方法とか、触媒液またはスラリー液中に担体を含浸せしめ纏結付着せしめる方法とかである。この際、触媒液またはスラリー中に完成触媒活性物質に対してウイスカーが1~20重量%、好ましくは3~10重量%含有するべく相応量の上記ウイスカーが分散される。活性物質は見掛容量100ccの担体に対して3~40g、好ましくは5~25gの割合で担持される。

反応は触媒を内径15~40mm、とくに20~30mmの管に充填して行なわれるが、全触媒層高のガス流れ方向の最初の30~70%の部分に前段触媒を、後部70~30%の部分に後段触媒を積層に配置して行なわれる。

前段触媒としては(A)五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とその1モルに対して、三酸化モリブデンMoO<sub>3</sub> 0.3~1.0モル、酸化ナトリウムNa<sub>2</sub>O 0.03~0.2モル、五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01~0.05モルおよびカリウム、セシウム、タリウムおよびルビジウムよりなる群から選ばれ

って、見掛気孔率10~70%、とくに15~40%、比表面積1m<sup>2</sup>/g以下の高熱伝導性多孔性無機化合物が使用される。担体の形状はとくに限定されないが大きさが3~15mm程度の球、リング、サドル、円柱、円錐等から適宜選択して用いられる。

触媒活性物質を良好に担体上に担持せしめるために用いられるウイスカーとしては、金属ウイスカーに限らず耐火物ウイスカーも好適に使用される。例えば、タンクステン、鉄、ニッケル等の金属ウイスカーやシリコンカーバイド、窒素珪素、酸化アルミニウム、チタンカーバイド、リン酸カルシウム等の耐火物ウイスカーである。大きさとしては、平均直径が5ミクロン以下、好ましくは1ミクロン以下、長さ1,000ミクロン以下、好ましくは500ミクロン以下そのアスペクト比が10~500、とくに20~300の範囲のものである。

活性物質の担体への担持は従来公知の方法で行なわれる。すなわち、活性成分の含む触媒液またはスラリー液を予め150~250℃に加熱せし

た少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルとよりなる活性物質または(B)五酸化バナジウムV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とその1モルに対して三酸化モリブデンMoO<sub>3</sub> 0.3~1.0モル、酸化ナトリウムNa<sub>2</sub>O 0.03~0.2モルおよび五酸化リンP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~0.01モルとよりなる活性物質を、上記多孔性担体上に担持せしてなるものであり、とくに活性物質に対してウイスカーを1~20重量%含有せしめ担持せしめた触媒が好適に用いられる。

後段触媒としては、

(C)上記活性物質組成Aに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.05超え0.4以下のモル範囲とせしめた活性物質(C-1)および上記活性物質組成Aに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.01~0.4モルとし、さらにマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1成分が酸化物として0.0001~0.5モルの範囲添加せしめてなる活性物質(C-2)および(D)上記活性物質組成Bに対しP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.01超え0.2以

下のモル範囲とせしめた活性物質よりなる組成のうちのいずれかを上記多孔性担体に担持せしてなるものであり、とくに活性物質に対してウイスカ-を1~20重量%含有せしめ担持せしめた触媒が好適に用いられる。

前・後段触媒とともに350~600℃、とくに400~500℃の温度において空気流通下または不活性ガス流通下2~10時間焼成して完成触媒とされる。

このようにして調製された触媒は、たとえば溶融塩浴に浸された反応管に、先ず後段触媒を全触媒層高の30~70%の高さに充填され、次いでその上に前段触媒を全触媒層高の70~30%の高さに充填され、溶融塩浴温度330~400℃の条件下で空気または分子状酸素含有ガスにベンゼンを20~100g/NM<sup>3</sup>、とくに50~80g/NM<sup>3</sup>の割合で混合せしめ、且つ100~150℃に予熱せられた原料ガスを管の上部より空間速度1500~6000Hr<sup>-1</sup>、とくに2000~4000Hr<sup>-1</sup>の速さで導通し反応が

分散させた。

シリコンカーバイド(SiC)92重量%、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)2重量%およびシリカ(SiO<sub>2</sub>)6重量%よりなり外径7mm、内径3.5mmおよび長さ7mmの見掛気孔率30%、比表面積0.04m<sup>2</sup>/gの多孔性リング担体、1800ccを外部加熱装置付の回転ドラムに入れ200~250℃の温度に保ちつつ上記触媒スラリーを噴霧させ、担体100ccにつき15gの活性物質を担持せしめ空気中400℃にて5時間焼成して触媒-Aを得た。このようにして得られた活性物質の組成比はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Cs<sub>2</sub>O=1:0.7:0.06:0.02:0.2モル比であり、ウイスカ-含有率は活性物質に対し6重量%であった。

リン酸二水素アンモニウムの添加量を80.5gとした以外は触媒-Aと全く同様にして活性物質の組成比がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Cs<sub>2</sub>O=1:0.7:0.06:0.35:0.2モル比である触媒-Bが調製された

行なわれる。

このような高負荷条件下で無水マレイン酸は95~100重量%の収率(対100%純度ベンゼン)で長期に安定して得られ、またベンゼン高負荷による活性物質の担体からのハク落の度合も長期運転において反応温度の変化の割合が小さいことおよび経時的な触媒層の圧力上昇がほとんど認められないことから大きく改善されることが知られた。

以下、実施例を以って本発明触媒について、さらに具体的に説明する。

#### 実施例1

水1500cc中に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム123.6g、炭酸ナトリウム6.36g、リン酸二水素ナトリウム4.6gおよび硫酸セシウム72.4gを加え加熱溶解させ触媒液とした。さらに直径0.5ミクロン、平均長さ180ミクロンの窒化硅素ウイスカ-21gを添加し、乳化液により30分間攪拌して均一

(ウイスカ-含量6重量%)。

溶融塩浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に触媒-Bを1.5メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Aを1メートルの高さに積層して充填し、温度を355℃に保った。ベンゼン濃度65g/NM<sup>3</sup>のベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度3000Hr<sup>-1</sup>(STP)で導通したところ、100%純度ベンゼンに対し98.5重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例2

水1200cc中に12規定塩酸300ccを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム160g、モリブデン酸アンモニウム96.6g、炭酸ナトリウム8.7gおよびリン酸二水素アンモニウム6.78gを溶解させ、さらに直径0.2ミクロン、長さ20ミクロンのシリコンカーバイドウイスカ-10.5gを添加し30分間十分攪拌して触媒スラリー液とした。

88重量%のSiC、4重量%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>お

より8重量%のSiO<sub>2</sub>よりなる平均直径の6mm見掛気孔率35%、比表面積0.03m<sup>2</sup>/gの多孔性球状粗体2000ccを上記触媒スラリーに浸漬し、外部より加熱濃縮し活性物質を担持せしめた。担持率は8g/100cc粗体であった。これを430℃にて空気流通下6時間焼成して触媒-Cを得た。このようにして調製された触媒の活性物質の組成比はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:0.8:0.12:0.005モル比であり、ウイスカーカー含量は5重量%であった。

一方、リン酸二水素アンモニウムの添加量を23.4gとした以外は触媒-Cと全く同様にして触媒-Dを調製した。触媒活性物質の組成比はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:0.8:0.12:0.15モル比であった(ウイスカーカー含量5重量%)。

溶融堿浴に浸された内径25mm、長さ3.5メートルの管に先ず触媒-Dを1.5メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Cを0.8メートルの高さに積層して充填し、350℃の温度

触媒-Eを得た。なお、活性物質の組成比は、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:K<sub>2</sub>O:Rb<sub>2</sub>O=1:0.4:0.08:0.04:0.1:0.15モル比であり、活性物質中のウイスカーカー含量は7重量%であった。

一方、硝酸カリウムおよび硝酸ルビジウムは全く添加しないでリン酸二水素アンモニウムの添加量を41.4gと変更した以外は触媒-Eと全く同様にして触媒組成比がV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:0.4:0.08:0.18モル比、ウイスカーカー含量が7重量%の触媒-Fが調製された。

溶融堿浴に浸された内径20mm、長さ3.5メートルの管に先ず触媒-Fを1メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒-Eを1.8メートルの高さに充填し、365℃の温度に保った。ベンゼン濃度700/NM<sup>3</sup>で120℃に予熱されたベンゼン-分子状酸素含有ガス(酸素12%、水蒸気10%、窒素78%)混合ガスを反応管上部より空間速度2800Hr<sup>-1</sup>(STP)で導通

に保った。ベンゼン濃度600/NM<sup>3</sup>で120℃に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度3500Hr<sup>-1</sup>(STP)で導通したところ100%純度ベンゼンに対し96.5重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例3

水1500cc中に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム70.6g、炭酸ナトリウム8.48g、リン酸二水素アンモニウム9.2g、硝酸カリウム20.2gおよび硝酸ルビジウム44.3gを溶解させたのち直径0.3ミクロン、長さ80ミクロンのタンクステンウイスカ-20gを加え攪拌機で分散させて触媒スラリー液を得た。

90重量%のSiC、3重量%のMoO<sub>3</sub>および7重量%のSiO<sub>2</sub>よりなる見掛気孔率28%、比表面積0.05m<sup>2</sup>/g、直径5mmおよび長さ5mmのペレット状多孔性粗体に実施例1と同様な方法で活性物質を12g/100cc粗体の担持率で担持させ、450℃で空気流通下4時間焼成して

したところ、100%純度ベンゼンに対して97重量%の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例4

1500ccの水に硫酸260gを溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム234g、モリブデン酸アンモニウム106g、炭酸ナトリウム3.18gおよびリン酸二水素アンモニウム0.23gを溶解し、直径0.4ミクロン、長さ15ミクロンのシリコンカーバイドウイスカ-11gを添加し攪拌して触媒スラリー液とした。この触媒スラリー液を用い、見掛気孔率25%、比表面積0.03m<sup>2</sup>/g、純度98.5%のSiC自焼結粗体(直径5.5mm、球状)に実施例1と同様な方法で活性物質を担持せしめ、420℃の温度にて空気流通下6時間焼成して触媒-Gを得た。活性物質の担持率は10g/100cc粗体であり、組成比はV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:MoO<sub>3</sub>:Na<sub>2</sub>O:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=1:0.6:0.03:0.001モル比であった。また、SiCウイスカーカー含有率は活性物質に対して4重量%であった。

一方、硝酸タリウム 53.3g を添加し、またリン酸二水素アンモニウムの添加量を 57.5g とした以外は触媒 -G と全く同様にして活性物質の組成比が  $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Ti_2O = 1 : 0.6 : 0.03 : 0.25 : 0.1$  モル比、ウイスカー含有率が 4 重量% の触媒 -H が調製された。

溶融塩浴に浸された内径 25mm、長さ 3.5 メートルの管に先ず触媒 -H を 1.4 メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒 -G を 1.4 メートルの高さに積層充填し温度を 355°C に保った。ベンゼン濃度 60g/NM<sup>3</sup> で 120°C に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを反応管上部より空間速度 3000Hr<sup>-1</sup> (STP) で通じたところ 100% 純度ベンゼンに対し 99 重量% の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 実施例 5

1500cc の水に硫酸 260g を溶解し、これにメタバナジン酸アンモニウム 234g、モリブデン酸アンモニウム 141g、硝酸ナトリウム

溶融塩浴に浸された内径 25mm、長さ 3.5 メートルの管に触媒 J を 1.25 メートルの高さに充填し、次いでその上に触媒 -I を 1.25 メートルの高さに充填し温度を 355°C に保った。ベンゼン濃度 65g/NM<sup>3</sup> のベンゼン-空気混合ガスを空間速度 3000Hr<sup>-1</sup> (STP) で導通したところ 100% 純度ベンゼンに対し 99.5 重量% の収率で無水マレイン酸が得られた。

#### 比較例 1

水 1500cc 中に硫酸 272g を溶解してメタバナジン酸アンモニウム 230g、モリブデン酸アンモニウム 69.4g、リン酸三ナトリウム 11.2g および硝酸ナトリウム 6.7g を順次溶解させて触媒液とした。

担体として見掛気孔率 38%、比表面積 0.05  $m^2/g$  で SiC 純度が 98.7 重量% である直径 7~8mm の SiC の自焼結型球状品を 1800cc 用い、実施例 1 と同様な方法で活性物質を担持せしめた。えられた担持体は空気流通下で 8 時間焼成して触媒 -K とされた。活性物質の担持率は

8.5g、リン酸二水素アンモニウム 4.6g、硝酸カリウム 20.2g および硝酸セシウム 39g を溶解させたのち直径 0.3 ミクロン、長さ 50 ミクロンのシリコンカーバイドウイスカ -11g を添加し攪拌して触媒スラリー液をとした。この触媒スラリー液を用い、実施例 1 と同じ担体に同様な方法で活性物質を担持せしめ、空気中 450°C にて 8 時間焼成して触媒 I を得た。このようにして得られた活性物質の組成比は  $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O : K_2O = 1 : 0.8 : 0.05 : 0.02 : 0.1 : 0.1$  モル比でありウイスカー含有率は活性物質に対して 4 重量% であった。

リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23g とし、硝酸カリウムの代りに硝酸バリウムを 26.1g とした以外は触媒 I と全く同様にして活性物質の組成比が  $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 : Cs_2O : BaO = 1 : 0.8 : 0.05 : 0.10 : 0.1 : 0.1$  モル比である触媒 -J が得られた。

8g/100cc 担体であり、その組成比は  $V_2O_5 : MoO_3 : Na_2O : P_2O_5 = 1 : 0.40 : 0.06 : 0.015$  モル比であった。

溶融塩浴に浸された内径 25mm、長さ 3.5 メートルの管に触媒 -K を 2.5 メートルの高さに充填し、温度を 365°C に保った。ベンゼン濃度 50g/NM<sup>3</sup> で 120°C に予熱されたベンゼン-空気混合ガスを空間速度 3000Hr<sup>-1</sup> で触媒層に通じたところ、熱点の温度は 520°C に達し、100% 純度ベンゼンに対し、86 重量% の収率で無水マレイン酸が得られたにすぎなかった。

#### 実施例 6

実施例 1 による触媒 (A, B 積層充填) と実施例 1 の触媒においてウイスカーを添加せしめないで得た触媒 I および M (活性物質の担持はそれぞれ 1.5 および 1.2g/100cc 担体) とを実施例 1 記載の積層形式ならびに反応条件下で長期酸化反応比較を行なった。結果を表 1 に示す。

触媒 (A+B) は触媒層圧力損失の経時上昇は全く認められず、無水マレイン酸収率の変化も殆

とんど認められなかった。一方、触媒 (L + M) のほうではウイスカー不使用ゆえに幾分担持率を低くせざるをえなかつたにもかかわらず経時的な触媒層圧力損失の上昇が認められ、それとともに無水マレイン酸収率の低下が観測された。これはベンゼンの高負荷による活性物質の担体表面からのハク落劣化によるものである。また、初期の圧力損失値に差があるのは触媒を管に充填する際の活性物質のハク落度の差によるものである。

表 7

触媒	触媒 (A+B)		触媒 (L+M)	
	無水マレイン酸吸率 〔重量%〕	触媒層圧力損失 〔無水柱〕	無水マレイン酸吸率 〔重量%〕	触媒層圧力損失 〔無水柱〕
初 用	98.5	3100	98.0	3350
1ヶ月後	98.7	3100	97.3	3430
2ヶ月後	98.4	3100	97.2	3540
3ヶ月後	98.5	3100	96.8	3610

## 実施例 7～10

下記に示した以外は実施例 1 におけると同様に調製された触媒を用い、実施例 1 におけると同様に反応を行い、表 2 に示す結果を得た。

## (実施例 7)

触媒 A において、硫酸セシウム 72.4 g の代わりに、硝酸タリウム 106.6 g 添加した (触媒 -N)。

## (実施例 8)

触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23 g とし、かつ、硫酸セシウムの添加量を 54.3 g とし、加えて、硫酸カルシウム 27.2 g を添加した (触媒 -O)。

## (実施例 9)

触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23 g とし、かつ、硫酸セシウムの代わりに硫酸カリウムを 17.4 g 添加し、加えて硫酸マグネシウム 18.1 g および硝酸ストロンチウム 6.3 g を添加した (触媒 -P)。

## (実施例 10)

触媒 A において、硫酸セシウム 72.4 g の代わりに硝酸カリウムを 60.7 g 添加し、触媒 B において、リン酸二水素アンモニウムの添加量を 23 g とし、かつ、硫酸セシウムの代わりに、硝酸ルビジウムを 14.8 g 添加し、加えて、硝酸バリウムを 23.3 g 添加した (触媒 Q および R)。

## 表 2

	前段触媒	活性物質の組成比(モル)	無水マレイン酸収率 (重量%) (対100%ベンゼン)
実施例7	N	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Tb_2 O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	97.5
	B	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Cs_2 O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.35 : 0.2$	
実施例8	A	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Cs_2 O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	99.1
	O	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Cs_2 O : CaO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.15 : 0.2$	
実施例9	A	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Cs_2 O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.2$	98.5
	P	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : K_2 O : MgO : SrO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.1 : 0.15 : 0.03$	
実施例10	Q	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : K_2 O = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.02 : 0.3$	99.0
	R	$V_2 O_5 : MoO_3 : Na_2 O : P_2 O_5 : Rb_2 O : BaO = 1 : 0.7 : 0.06 : 0.1 : 0.05 : 0.1$	

## 第1頁の続き

⑦発明者 栗本 郁夫 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内

⑦発明者 大坂 重美 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内

⑦発明者 中西 良之 姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化学工業  
株式会社触媒研究所内

